

专题介绍

扫描振动电极技术在腐蚀研究中的应用

续冉 王佳 王燕华

中国海洋大学化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100

摘要:扫描振动电极 (SVET) 技术是研究局部腐蚀过程的一个新方法,它在不接触试样的情况下,通过微小振荡电极探针尖端感应金属表面介质中的氧化还原型离子,测得溶液中离子的电位梯度变化,并将测得的电位信号转化为相应的直流电流信号。本文主要介绍了该技术的发展历史和测量原理,并重点讨论了该技术在腐蚀中的应用。

关键词:扫描振动电极技术 腐蚀 应用

中图分类号:TG174.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2015)04-0375-07

1 前言

常规电化学方法测量的是整个电极/电解液界面的平均响应信号,不能获得不同位置的电化学特性,从而限制了对复杂腐蚀体系的深入研究。新技术的发展使得微区电化学测试方法也得到相应的发展,例如扫描振动电极技术 (SVET)、局部电化学阻抗技术 (LEIS)、扫描电化学显微镜 (SECM)、扫描开尔文探针 (SKP) 等。

相比其它微区电化学技术,扫描振动电极技术 (SVET) 可以检测金属电化学腐蚀反应过程中离子流动产生的电流密度,可以对腐蚀反应的性质 (阴极或阳极反应) 及腐蚀反应强度进行直观而精确的表征,可以监测金属不同环境或不同时间下腐蚀反应的性质,深入揭示腐蚀反应机理机制^[1-3],已经被应用于不同的局部腐蚀研究^[4-11]。

2 SVET的原理和装置

扫描振动电极技术 (SVET) 是在不接触被测样品的情况下,通过微小振荡电极探针尖端感应发生在浸泡介质中金属表面氧化或还原反应中的氧化还原型离子,测得溶液中离子的电位梯度变化,并将测得的电位信号转化为相应的直流电流信号,显示微观尺度内的电流密度的变化的技术。图1是溶液中电极表面的电压和电流分布原理图^[12]。

SVET的测量装置如图2所示。一个压电控制

定稿日期:2014-09-05

基金项目:国家自然科学基金项目 (51131005和40906039), 山东省

省优秀中青年科学家奖励基金项目 (BS2012HZ021)

及山东省自然科学基金项目 (ZR2010DQ006) 资助

作者简介:续冉,女,1990年生,硕士生

通讯作者:王佳, E-mail: jwang@ouc.edu.cn, 研究方向为腐蚀电化学

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.238

装置控制 z 方向 (与样品垂直) 的探针振动,探针振幅为数十个微米。微小的振动可以测量微小的电压信号 (电势差) ΔE 。探针上响应 (信号+噪声) 由静电计获取,静电计获取的信号再输入锁相放大器。锁相放大器以同样振动频率为参考,从整个测量响应中抽出相应振动的微小的交流信号,消除微区扫描中的背景噪声,并依此测量下去。测量的电位和探针的位置被重置,就可以得到电压相对位移的数据图。目前,该技术已经有商业产品,如 Ametek 公司和 Applicable Electronics 公司均有成熟系统。

3 SVET的发展

1938年 Benham^[14]和 Thornhil等^[15,16]提出了扫描参比电极技术 (SRET),用鲁金毛细管在电极表面不同位置测量溶液中的电压分布。扫描振动参比电极技术 (SVET) 是在 SRET 的基础上发展起来的,它是将两点间的场强转换为具有与在振动方向上的电场成正比的幅值的正弦信号,然后从该信号中扣除振

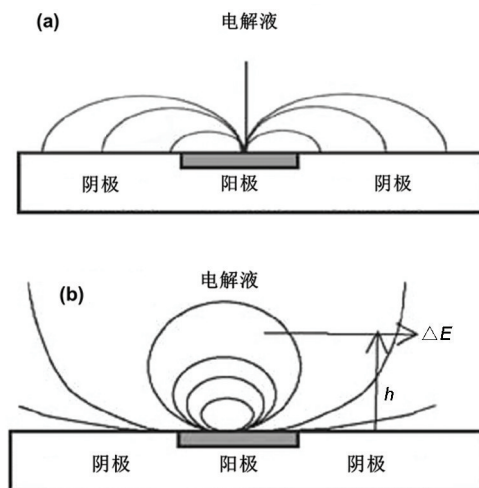
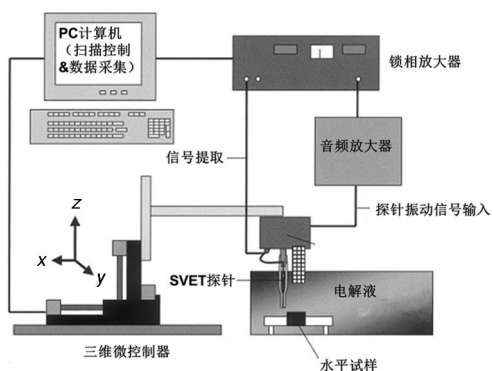


图1 局部腐蚀电池表面电流线 (a) 和等电位线 (b)^[12]

图2 SVET测量装置^[13]

动的频率,得到与探针尖部测到的电流成正比的直流电流。SVET与SRET相比具有信噪比高的特点。例如,SRET可测量的最小电压降是 $200\text{ }\mu\text{V}$ ^[17,18],而SVET可测得的最小电压降是 $5\text{ }\mu\text{V}$ ^[15,16,19]。

SVET最初由生物学家用于生物体系的离子流量测量,Jaffe等^[20]首次使用该技术原位监测单个活细胞附近的稳态电流密度。20世纪70年代Isaacs等^[21-23]将其应用到了腐蚀领域。它用一个微电极在样品表面一个或两个方向上振动,根据探针的振动频率利用锁相放大器精确测量电位梯度^[20,24]。

微电极和SECM^[25-28]的发展,使得SVET可以在微米级甚至更低的分辨率下对不同界面进行成像,这取决于探针与基体的距离及电化学探针的尺寸。不同的探针,可选择性地检测不同种类的电极系统^[29]。目前SVET的振动电极距表面可达 $20\sim 100\text{ }\mu\text{m}$,空间分辨率可达 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 。Isaacs^[30]用一个绝缘平面内已知大小的电流源进行测量,研究了扫描探针高度对电流分布的影响。当探针小于电流源直径的0.5倍时,区域内的主要变化来自于电流源的边缘。当探针高度高于电流源直径时,由于溶液中电流的快速传播,区域内变化接近点电流源。

Akid等^[12]通过测量点电流源产生的电场,对SVET进行了校准,评估探针扫描速度、振幅、探针样品之间距离等参数对电压峰输出值和空间分辨率的影响,定义了最大峰电压与全宽半峰电压之比,得到了点电流源最大信号检测的最优操作参数,即振幅 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、探针试样之间距离为 $20\text{ }\mu\text{m}$,时间常数为 1 s 时,输出信号最大,空间分辨率最高。

Vuillemin等^[31]对电极进行恒电流极化,用SVET标绘了Pd-Ag片附近的垂直电流分布,并对SVET的空间分辨率及其响应的正确性进行了评估。将Pd-Ag电极看作是无穷个基元线源,则可在特定高度下评估电流密度^[32]。不管电流源信号如何,模拟电流与实验值一致性很好。当探针高度小于等于电极宽度时,电流分布与电流源的几何形状直接相

关。若将电导率视为常数,则可根据欧姆定律将电压降转化成电流密度。如果微电极在溶解试样的浓度梯度中振动,由于影响了电压,即使没有电场存在也会测到假电流。在氧浓度梯度中也观察到了该现象^[33]。

用SVET测量电流密度时,常假定样品附近电解液的电导率随时间不变,随距离变化。但在实际中这些假定并不合适,因为电解引起的不均匀性并不能忽略。因此需要考虑稀溶液中的离子迁移。为描述样品周围的离子浓度及电场改变,Hayase等^[34]根据能斯特-普朗克方程及电中性条件建立了一个模型,用有限差分方法解决了与实践相关的轴对称问题。计算结果与SVET得到的实测结果有很好的的一致性,与均一电导率下的常规模型相比,电势梯度降到了原来的1/10。

Ramos等^[35]基于Labview2010研发了一种虚拟仪器局部腐蚀图像分析仪。该系统可以快速自动测量大件腐蚀试样表面的点蚀数量,并消除主观误差。同时,还可以同步得到数显图像,分析点蚀位置、长度和密度。用SVET进行“true/false”指令扫描,只通过点蚀中心而不用对全体试样进行扫描,以此分析点蚀区域,得到腐蚀速率。

4 SVET的应用

SVET是在微观范围内研究氧还原反应的有用工具,它可以原位测量腐蚀表面的电流密度,而不会改变腐蚀过程,也不会改变局部腐蚀环境。因此,SVET在局部腐蚀研究方面得到了广泛的应用,可用于局部腐蚀(如点蚀和应力腐蚀的产生、发展等)和表面涂层及缓蚀剂的评价研究。

4.1 研究点蚀和缝隙腐蚀

Krawiec等^[36]应用微电池技术和SVET相结合模拟研究了不锈钢的点蚀。SVET电流扫描图像显示阳极电流总是出现于材料表面的缺陷处,此缺陷由MnS杂质的溶解引起。

Tang等^[37]用SVET和LEIS技术相结合研究了含表面缺陷的X70管线钢的局部电化学溶解行为。SVET扫描图像显示在孔蚀处出现很高的局部溶解电流峰,与LEIS测试结果一致,说明高pH值溶液中孔蚀处的局部溶解速度很快。

对缝隙中溶液成分的检测表明缝隙中的溶液变化并不是一个渐变的过程,而是突然的变化,这种缝隙腐蚀导致了局部化学组分的改变^[38,39]。如果亚稳态点蚀在缝隙内形成,并且多孔点蚀坑盖破裂,则缝隙几何形状的电阻阻碍足以使亚稳态点蚀形成稳态点蚀^[40]。因此,缝隙会暴露在侵蚀性点蚀环境中,并

发生钝化膜的破裂。缝隙腐蚀一旦继续发展则意味着缝隙内的腐蚀变成了均匀腐蚀。

4.2 研究电偶腐蚀

Izquierdo 等^[41]用 SVET 和 SECM 研究了 Fe-Zn 的电偶腐蚀,发现锌铁耦合在一起时,活性阳极在局部区域发生溶解,而阴极点在 Zn 上发展。用 SVET 扫描得到了点蚀坑外 Zn 表面的与 OH⁻生成有关的阴离子通量。

上述研究工作中,电偶对并不直接接触,只是电学接触。电偶对中两种金属的直接接触可以消除 IR 电压降的影响。Kiran 等^[6]将电偶对进行物理和电学接触,在界面附近存在严重析氢影响的情况下,用 SVET 和浸没式技术两种实验方法,计算了两种电偶对的腐蚀速率,发现两种方法得到的最大腐蚀速率具有很好的一致性。

Thebault 等^[42-44]用 SVET 技术研究了浸泡情况下镀锌钢板切割边的保护机理。结果表明,镀锌钢切割边的电流密度分 3 个明显的动力学区域:锌表面的阳极区,氧还原部分抑制区域和钢表面阳极区,并提出了中性条件下镀锌钢板切割边的电偶腐蚀模型。在该模型中,电耦合发生在同一个电解质中,氧气是唯一的扩散介质。

4.3 研究应力腐蚀开裂

Isaacs^[45]用 SVET 测量了 304 不锈钢在含氧溶液中腐蚀电位,发现可以用扫描电极技术测量金属表面的电流分布来确定硫代硫酸钠溶液中敏化不锈钢开裂的位置。在持续应力腐蚀开裂中,开裂处在经历了有限时间的发展和再钝化之后,不会再次开裂。说明应力集中不是金属开裂的决定性原因。

Zhang 等^[46]用 SVET, LEIS 及 Mott-Schottky 分析研究了焊接 X70 管线钢在碳酸盐/碳酸氢盐溶液中的电化学腐蚀行为。在所有极化电压下,焊接金属区的电流密度都要比基体碳钢区的大。在所有应力范围内,热影响区的电流密度都最大。而且,电流密度随应力的增大而增大,说明应力会促进钢的阳极溶解。

4.4 研究微生物腐蚀

Franklin 等^[47]选用 SVET 研究了碳钢表面阳极点和阴极点的形成和钝化。在无菌介质中,连续充气时,点蚀形成后会再钝化,不充气时,点蚀形成后会继续生长。在含异养菌的溶液中,连续充气时,点蚀也会继续生长。自动射线照相技术与 SVET 结合分析发现,阳极活性点与细菌活性点一致。

Iken 等^[48]选血红素为催化氧还原酶,用 SVET 技术对含酶的有氧培养基中氧还原催化进行了局部分

析。开路电位下扫描存在血红素和不存在血红素的界面,发现两个区域具有不同的行为。预置了血红素的区域,电流分布均匀,电流密度在 $-2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。而没有预置血红素的区域,阳极电流峰高达 $5\sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,说明该区域有很强的阳极活性。血红素的存在促进了活性阳极点的产生,即产生了电偶电池。

4.5 研究缓蚀剂

Jamil 等^[49]将钢筋浸在含有 4% 抑制剂的钢筋孔隙模拟电解质中,研究了氨基醇基抑制剂对钢筋的腐蚀抑制行为。腐蚀抑制剂吸附到金属表面后,刚开始会引起表面活性的升高,随后阳极活性完全被抑制。即使表面已经存在很强的腐蚀活性,抑制剂也能够有效地吸附在活性点上,产生稳定的保护膜。

Forget 等^[50]用 X 射线光谱分析和电化学分析方法 (SVET, SKP 和极化曲线) 研究了正戊烷磷酸对 Al 的表面改性。结果表明,未改性的 Al 表面的电流密度分布不均匀,被正戊烷磷酸水溶液改性过的 Al 表面电流密度很低且分布均匀,而被正戊烷磷酸乙醇溶液改性过的 Al 表面电流密度也很低但是存在一些不均匀分布。这说明水溶液中金属表面吸附的缓蚀剂分子更多更均匀。

4.6 研究涂层防护作用

涂层的防护作用主要有 4 种方式:屏障效应、牺牲阳极保护、腐蚀抑制剂释放和阳极保护。

Zubielewicz 等^[51]用 EIS 和 SVET 研究了无毒防腐颜料对水性涂层防护性能的影响。研究表明,磷酸锌钙和锌铁氧磁体最有效。这些颜料参与了 Fe 的钝化过程,磷酸锌钙和锌铁氧磁体影响了涂层的结构,提高了涂层玻璃化的温度。

Jadhav 等^[52]用化学氧化聚合的方法合成了两种不同聚吡咯 (PPy) Al 片复合材料,将这些复合材料加在环氧涂料中用于铝合金的基体保护,结果发现,丝状 PPy/Al 片复合材料要比球状 PPy/Al 片复合材料有更好的耐蚀性。防腐性能的提高取决于 PPy 独特的形态和电化学活性。研究还发现,在缺陷较大时,丝状 PPy/Al 片复合材料会以牺牲阳极的方式保护 Al 基体。

富金属涂层 (MRCs) 是一种典型的牺牲阳极的保护性涂层,它所含的牺牲阳极材料要比基体金属的电化学活性更高^[53]。MRCs 一般含有高体积分数(接近临界体积)的金属颜料,分散在不导电聚合物或无机基质中。最有效最常用的 MRCs 有用于 Fe 保护的富锌涂层^[54-56],及用于铝合金保护的富镁涂层^[53,57-59]。

4.7 研究涂层缺陷和涂层自愈

SVET用局部电流密度来检测有机涂层在形成后的局部缺陷或测量在腐蚀环境中的切割边角的活性。电流的局部测量并不能克服在高阻抗涂层下腐蚀测量的困难,但是可以帮助理解缺陷的起源,并有助于研究缓蚀剂及填料对这些缺陷活性的影响。

He等^[2]用SVET研究了聚3-辛基吡咯导电聚合物(POP)对铁和铝腐蚀的影响。在POP涂层上划线露出金属基材的表面模拟缺陷,用SVET描绘缺陷及周围的电流分布。钢的电流密度图表明,还原反应发生在导电聚合物的表面,而氧化反应在缺陷处。铝的电流密度图则未在缺陷处显示出明显的氧化。相反,在一个明显的腐蚀延迟后,缺陷及聚合物表面上发生了还原反应,而无涂层覆盖的铝基体则发生局部氧化。

为了解决涂层缺陷的问题,大量文献对缺陷涂层的自愈功能进行了研究和改进。目前,已经开发了用于恢复裂化涂层的机械强度的自愈系统,及通过稳定缺损区域的腐蚀活性来释放出活性抑制剂的自愈系统^[60,61]。最新的防腐蚀涂料体系采用了各种方法来储存和释放活性剂,例如,纳米金属氧化物多层材料,如 TiO_2 ^[62]、离子交换颗粒^[63]、纳米容器^[64,65]等,以确保良好的阻隔性能和有效的自我修复机制。

Borisova等^[66]提出了合成单分散的介孔 SiO_2 纳米颗粒的方法,并将其作为腐蚀抑制剂的填充介质,嵌入到溶胶涂层,对铝合金进行腐蚀保护。用SVET技术研究了这种新产品对腐蚀的抑制作用,发现均匀分布了BTA的 SiO_2 纳米颗粒在 $\text{SiO}_x/\text{ZrO}_x$ 膜中的成功嵌入,提高了铝合金在 NaCl 溶液中的耐蚀性。由于BTA在没有电解质外壳的纳米颗粒中的释放与pH值有关,所有这种涂层具有自愈功能。

Skorb等^[67]利用上述材料研发了一种新型智能涂料,可以由激光控制涂层的保护作用。这种涂料的主要优势是在腐蚀出现后用局部激光照射的方式治愈缺陷。

5 SVET技术的特点和局限

扫描振动电极技术(SVET)是使用扫描振动探针(SVP)在不接触待测样品表面的情况下,测量局部电流、电位随远离被测电极表面位置的变化,检定样品在液下局部腐蚀电位的一种先进技术。SVP系统具有高灵敏度、非破坏性、可进行电化学活性测量的特点,可进行线性或面扫描。

SVET通过探针在样品表面测量,来采集局部样品的响应信号。微小的测试探针与样品的表面非常接近,但不接触,这样可以减少所需样品的体积,

并提高空间分辨率。然而,这些微小的响应信号需要强大的测试技术来测量并记录测量的参数。

SVET的输出对实验参数很敏感,如探针与试样间的距离,时间常数,探针扫描速率,振动幅度等。为提高精确度,将微电极置于振动状态,然后将测得的信号转化成相应频率的交流信号。

SVET系统工作特点是:(1)非接触测量,不干扰测定体系;(2)对界面区状态的变化敏感,如材料表面和表面膜元素分布、应力分布、界面区化学分布、电化学分布的变化;(3)可测定金属、绝缘膜下金属和半导体的电位分布;(4)可测量 $10^{-12}\sim 10^{-15}\text{A}$ 数量级的极弱交流信号,要求测定装置必须有很高的抗干扰能力;(5)可原位检测样品微区电化学和样品表面变化过程。

Isaacs将SVET技术引入腐蚀领域后,该技术被广泛应用于腐蚀过程的研究及很多表面膜的保护特性。但是该技术的最大限制是不能确定引起离子电流的物质。一个改进方法是用离子选择微电极作为非振动探针来测量金属表面带电粒子的浓度分布^[68,69]。这就是扫描离子选择电极技术(SIET)的工作原理^[70]。SVET可以单独使用^[71-74],也可以与SIET结合^[75,76],用来筛选不同效率的抑制剂。如今,SVET是分析含纳米级抑制剂的智能涂料自愈能力的有力方法^[76-78]。

6 总结

SVET作为一种没有破坏性,实时监测的技术,可以测量电极表面阳极区的位置及电化学活性,是在微观范围内研究氧化还原反应的有用的电化学技术,是在液态腐蚀环境下,进行腐蚀研究的有力工具,也将不断被应用到新的局部腐蚀机理研究中。

参考文献

- [1] 骆鸿,董超芳,肖葵等.金属腐蚀微区电化学研究进展(3)—扫描振动电极技术[J].腐蚀与防护,2009,30(9):631
- [2] He J, Gelling V J, Tallman D E, et al. Conducting polymers and corrosion III. A scanning vibrating electrode study of poly(3-octyl pyrrole) on steel and aluminum [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147 (10): 3667
- [3] He J, Tallman D E, Bierwagen G P. Conjugated polymers for corrosion control: Scanning vibrating electrode studies of polypyrrole-aluminum alloy interactions [J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151(12): B644
- [4] Souto R M, González-García Y, Bastos A C, et al. Investigating corrosion processes in the micrometric range: A SVET study of the galvanic corrosion of zinc coupled with iron [J]. Corros. Sci., 2007, 49 (12): 4568
- [5] Deshpande K B. Experimental investigation of galvanic corrosion: Comparison between SVET and immersion techniques [J]. Corros.

- Sci., 2010, 52(9): 2819
- [6] Deshpande K B. Validated numerical modelling of galvanic corrosion for couples: Magnesium alloy (AE44)-mild steel and AE44-aluminium alloy (AA6063) in brine solution [J]. Corros. Sci., 2010, 52(10): 3514
- [7] Sim Es A M, Bastos A C, Ferreira M G, et al. Use of SVET and SECM to study the galvanic corrosion of an iron-zinc cell [J]. Corros. Sci., 2007, 49(2): 726
- [8] Akid R, Mills D. A comparison between conventional macroscopic and novel microscopic scanning electrochemical methods to evaluate galvanic corrosion [J]. Corros. Sci., 2001, 43(7): 1203
- [9] Deshpande K B. Numerical modeling of micro-galvanic corrosion [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(4): 1737
- [10] Murer N, Oltra R, Vuillemin B, et al. Numerical modelling of the galvanic coupling in aluminium alloys: A discussion on the application of local probe techniques [J]. Corros. Sci., 2010, 52(1): 130
- [11] Jin T Y, Cheng Y F. *In situ* characterization by localized electrochemical impedance spectroscopy of the electrochemical activity of microscopic inclusions in an X100 steel [J]. Corros. Sci., 2011, 53(2): 850
- [12] Akid R, Garma M. Scanning vibrating reference electrode technique: A calibration study to evaluate the optimum operating parameters for maximum signal detection of point source activity [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(17): 2871
- [13] Böhm S, McMurray H N, Powell S M, et al. Photoelectrochemical investigation of corrosion using scanning electrochemical techniques [J]. Electrochim. Acta, 2000, 45(14): 2165
- [14] Benham W E. Waves associated with moving corpuscles [J]. Nature, 1938, 142: 160
- [15] Thornhill R S, Evans U R. 109. The electrochemistry of the rusting process along a scratch-line on iron [J]. J. Chem. Soc. (Resumed), 1938: 614
- [16] Thornhill R S, Evans U R. 402. The electrochemistry of the corrosion of partly immersed zinc [J]. J. Chem. Soc. (Resumed), 1938: 2109
- [17] Trethewey K R, Sargeant D A, Marsh D J, et al. Applications of the scanning reference electrode technique to localized corrosion [J]. Corros. Sci., 1993, 35(1): 127
- [18] Voruganti V S, Luft H B. Scanning reference electrode technique for the investigation of preferential corrosion of weldments in offshore applications [J]. Corrosion, 1991, 47(5): 343
- [19] Ramos R, Zlatev R, Stoytcheva M, et al. Novel SVET approach and its application for rapid pitting corrosion studies of chromitized aerospace aluminum alloy [J]. ECS Tran., 2010, 29(1): 23
- [20] Jaffe L F, Nuccitelli R. An ultrasensitive vibrating probe for measuring steady extracellular currents [J]. J. Cell Biol., 1974, 63(2): 614
- [21] Isaacs H S, Kissel G. Surface preparation and pit propagation in stainless steels [J]. J. Electrochem. Soc., 1972, 119(12): 1628
- [22] Isaacs H S. The use of the scanning vibrating electrode technique for detecting defects in ion vapor-deposited aluminum on steel [J]. Corrosion, 1987, 43(10): 594
- [23] Isaacs H S. The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique [J]. Corros. Sci., 1988, 28(6): 547
- [24] Marcus P, Mansfeld F B. Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering [M]. New York: CRC Press, 2005
- [25] Bard A J, Fan F R F, Kwak J, et al. Scanning electrochemical microscopy: Introduction and principles [J]. Anal. Chem., 1989, 61(2): 132
- [26] Sun P, Laforge F O, Mirkin M V. Scanning electrochemical microscopy in the 21st century [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9(7): 802
- [27] Gabrielli C, Huet F, Keddarn M, et al. Scanning electrochemical microscopy imaging by means of high-frequency impedance measurements in feedback mode [J]. J. Phys. Chem., 2004, 108(31B): 11620
- [28] Gabrielli C, Joiret S, Keddarn M, et al. Development of a coupled SECM-EQCM technique for the study of pitting corrosion on iron [J]. J. Electrochem. Soc., 2006, 153(3): B68
- [29] Etienne M, Schulte A, Mann S, et al. Constant-distance mode scanning potentiometry. 1. Visualization of calcium carbonate dissolution in aqueous solution [J]. Anal. Chem., 2004, 76(13): 3682
- [30] Isaacs H S. The effect of height on the current distribution measured with a vibrating electrode probe [J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(3): 722
- [31] Vuillemin B, Philippe X, Oltra R, et al. SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection [J]. Corros. Sci., 2003, 45(6): 1143
- [32] Aldykiewicz A J, Isaacs H S. Dissolution characteristics of duplex stainless steels in acidic environments [J]. Corros. Sci., 1998, 40(10): 1627
- [33] Bayet E, Huet F, Keddarn M, et al. Local electrochemical impedance measurement: Scanning vibrating electrode technique in ac mode [J]. Electrochim. Acta, 1999, 44(24): 4117
- [34] Hayase M, Hatsuzawa T, Fukuizumi A. Electric field analysis in a dilute solution for the vibrating electrode technique [J]. J. Electroanal. Chem., 2002, 537(1): 173
- [35] Ramos R, Zlatev R, Valdez B, et al. LabVIEW 2010 computer vision platform based virtual instrument and its application for pitting corrosion study [J]. J. Anal. Methods Chem., 2013, 2013: 193230
- [36] Krawiec H, Vignal V, Oltra R. Use of the electrochemical microcell technique and the SVET for monitoring pitting corrosion at MnS inclusions [J]. Electrochem. Commun., 2004, 6(7): 655
- [37] Tang X, Cheng Y. Localized dissolution electrochemistry at surface irregularities of pipeline steel [J]. Appl. Surf. Sci., 2008, 254(16): 5199
- [38] Stockert L. Susceptibility to crevice corrosion and metastable pitting of stainless steels [J]. Mater. Sci. Forum. 1991, 44/45: 313
- [39] Laycock N J, Stewart J, Newman R C. The initiation of crevice corrosion in stainless steels [J]. Corros. Sci., 1997, 39(10): 1791

- [40] Isaacs H S. The localized breakdown and repair of passive surfaces during pitting [J]. *Corros. Sci.*, 1989, 29(2/3): 313
- [41] Izquierdo J, Nagy L, González S, et al. Resolution of the apparent experimental discrepancies observed between SVET and SECM for the characterization of galvanic corrosion reactions [J]. *Electrochim. Commun.*, 2013, 27: 50
- [42] Thébault F, Vuillemin B, Oltra R, et al. Protective mechanisms occurring on zinc coated steel cut-edges in immersion conditions [J]. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(24): 8347
- [43] Thébault F, Vuillemin B, Oltra R, et al. Investigation of self-healing mechanism on galvanized steels cut edges by coupling SVET and numerical modeling [J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 53(16): 5226
- [44] Thébault F, Vuillemin B, Oltra R, et al. Modeling bimetallic corrosion under thin electrolyte films [J]. *Corros. Sci.*, 2011, 53(1): 201
- [45] Isaacs H S. Initiation of stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in dilute thiosulfate solution [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135(9): 2180
- [46] Zhang G A, Cheng Y F. Micro-electrochemical characterization and Mott-Schottky analysis of corrosion of welded X70 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution [J]. *Electrochim. Acta*, 2009, 55(1): 316
- [47] Franklin M, White D C, Little B, et al. The role of bacteria in pit propagation of carbon steel [J]. *Biofouling*, 2000, 15(1-3): 13
- [48] Iken H, Etcheverry L, Bergel A, et al. Local analysis of oxygen reduction catalysis by scanning vibrating electrode technique: A new approach to the study of biocorrosion [J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 54(1): 60
- [49] Jamil H E, Shrirri A, Boulif R, et al. Electrochemical behaviour of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49(17): 2753
- [50] Forget L, Wilvers F, Delhalle J, et al. Surface modification of aluminum by n-pentane phosphonic acid: XPS and electrochemical evaluation [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, 205(1): 44
- [51] Zubielewicz M, Gnot W. Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2004, 49(4): 358
- [52] Jadhav N, Vetter C A, Gelling V J. The effect of polymer morphology on the performance of a corrosion inhibiting polypyrrole/aluminum flake composite pigment [J]. *Electrochim. Acta*, 2013, 102: 28
- [53] Bierwagen G, Battocchi D, Sim Es A, et al. The use of multiple electrochemical techniques to characterize Mg-rich primers for Al alloys [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2007, 59(3): 172
- [54] Abreu C M, Izquierdo M, Keddad M, et al. Electrochemical behaviour of zinc-rich epoxy paints in 3%NaCl solution [J]. *Electrochim. Acta*, 1996, 41(15): 2405
- [55] Morcillo M, Barajas R, Feliu S, et al. A SEM study on the galvanic protection of zinc-rich paints [J]. *J. Mater. Sci.*, 1990, 25(5): 2441
- [56] Hare C H. Corrosion Control of Steel by Organic Coatings [M]. Massachusetts: Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition. 2000: 971
- [57] Simões A M, Battocchi D, Tallman D E, et al. SVET and SECM imaging of cathodic protection of aluminium by a Mg-rich coating [J]. *Corros. Sci.*, 2007, 49(10): 3838
- [58] Simões A M, Battocchi D, Tallman D, et al. Assessment of the corrosion protection of aluminium substrates by a Mg-rich primer: EIS, SVET and SECM study [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2008, 63(3): 260
- [59] Alvarez-Pampliega A, Taryba M G, van den Bergh K, et al. Study of local Na^+ and Cl^- distributions during the cut-edge corrosion of aluminum rich metal-coated steel by scanning vibrating electrode and micro-potentiometric techniques [J]. *Electrochim. Acta*, 2013, 102: 319
- [60] Long T E. Self-healing materials [J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, 210(8): 698
- [61] Zheludkevich M L, Shchukin D G, Yasakau K A, et al. Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(3): 402
- [62] Lamaka S V, Zheludkevich M L, Yasakau K A, et al. Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2007, 58(2): 127
- [63] Buchheit R G, Guan H, Mahajanam S, et al. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2003, 47(3): 174
- [64] Shchukin D G, Zheludkevich M, Yasakau K, et al. Layer-by-layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18(13): 1672
- [65] Yang H, van Ooij W J. Plasma-treated triazole as a novel organic slow-release paint pigment for corrosion control of AA2024-T3 [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2004, 50(3): 149
- [66] Borisova D, Möhwald H, Shchukin D G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 1939
- [67] Skorb E V, Fix D, Andreeva D V, et al. Surface-modified mesoporous SiO_2 containers for corrosion protection [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(15): 2373
- [68] Lamaka S V, Karavai O V, Bastos A C, et al. Monitoring local spatial distribution of Mg^{2+} , pH and ionic currents [J]. *Electrochim. Commun.*, 2008, 10(2): 259
- [69] Lamaka S V, Taryba M G, Zheludkevich M L, et al. Novel solid-contact ion-selective microelectrodes for localized potentiometric measurements [J]. *Electroanalysis*, 2009, (21): 2447
- [70] Lamaka S, Souto R M, Ferreira M A R G. *In situ* visualization of local corrosion by scanning ion-selective electrode technique (SI-ET) [J]. *Microscopy*, 2010, 3: 2162
- [71] Bastos A C, Zheludkevich M L, Ferreira M G S. A SVET investigation on the modification of zinc dust reactivity [J]. *Prog. Org. Coat.*, 2008, 63(3): 282
- [72] Custódio J V, Agostinho S M L, Sim Es A M P. Electrochemistry and surface analysis of the effect of benzotriazole on the cut edge corrosion of galvanized steel [J]. *Electrochim. Acta*, 2010, 55(20): 5523

- [73] Kallip S, Bastos A C, Zheludkevich M L, et al. A multi-electrode cell for high-throughput SVET screening of corrosion inhibitors [J]. Corros. Sci., 2010, 52(9): 3146
- [74] Montemor M, Trabelsi W, Lamaka S, et al. The synergistic combination of bis-silane and $\text{CeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ nanoparticles on the electrochemical behaviour of galvanised steel in NaCl solutions [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53(20): 5913
- [75] Karavai O V, Bastos A C, Zheludkevich M L, et al. Localized electrochemical study of corrosion inhibition in microdefects on coated AZ31 magnesium alloy [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55(19): 5401
- [76] Taryba M, Lamaka S V, Snihirova D, et al. The combined use of scanning vibrating electrode technique and micro-potentiometry to assess the self-repair processes in defects on “smart” coatings applied to galvanized steel [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(12): 4475
- [77] Borisova D, Mohwald H, Shchukin D G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection [J]. ACS Nano, 2011, 5(3): 1939
- [78] González-García Y, García S J, Hughes A E, et al. A combined redox-competition and negative-feedback SECM study of self-healing anticorrosive coatings [J]. Electrochem. Commun., 2011, 13(10): 1094

欢迎订阅2016年《材料科学技术(英文版)》

Journal of Materials Science & Technology, 简称 JMST, 中文刊名为《材料科学技术(英文版)》, 是中国材料领域第一本英文学术期刊, 由中国科学技术协会主管, 中国金属学会、中国材料研究学会和中国科学院金属研究所联合主办, 与 Elsevier 出版公司合作出版。

该刊主要刊登国内外材料和冶金领域原创性的研究论文、综合评述以及新技术, 内容覆盖金属材料、无机非金属材料、高分子材料以及复合材料。JMST 目前被科学引文索引(SCI)、工程索引(EI)、化学文摘(CA)、科学文摘(SA)、俄罗斯文摘(AJ)等国际著名检索系统收录, 同时作为核心期刊, 入选了国内各大数据库和检索系统。

该刊最新 SCI 影响因子为 1.909, 位居 SCI 期刊排名冶金类 Q1 区和材料综合类 Q2 区。JMST 是国内材料和冶金领域最高水平的学术期刊之一, 适于国内外科研、教学、工程技术人员阅读参考。

《材料科学技术(英文版)》为月刊, 国内定价: 150 元/本, 全年 1800 元。本刊 2016 年发行方式为自办发行。

订阅联系人: 万向英, 电话: 024-83978465; E-mail: xywan@imr.ac.cn; QQ: 1561303653。

付款方式:

邮寄:

地址: 沈阳市文化路 72 号中科院金属所《材料科学技术(英文版)》

联系人: 黄磊(收)

邮编: 110016

注明汇款用途为: 订阅 2016 年《材料科学技术(英文版)》

转账:

银行户名: 中国科学院金属研究所

开户银行: 中国工商银行沈阳大南分理处

帐号: 33010073092640030-79

注明汇款用途为: 订阅 2016 年《材料科学技术(英文版)》

热忱欢迎国内外专家、学者订阅!